الجزء الثاني (حسب الطبعة الجديدة للكتاب المدرسي المعتمدة من طرف المعهد الوطني للبحث في التربية )

## التمرين 13

1 – جدول التقدّم :

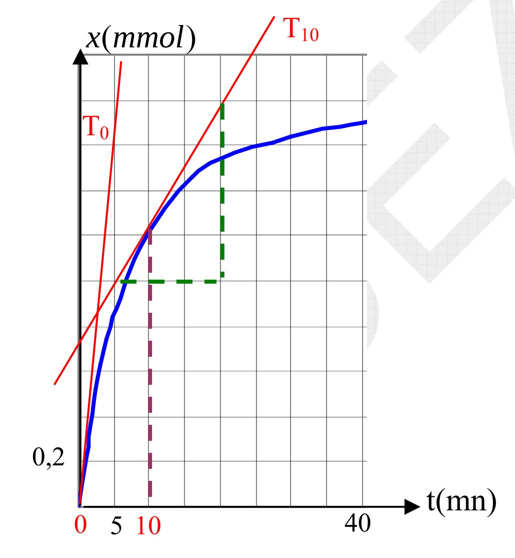
| معادلة التفاعل | $H_2O_{2\,(aq)}$ + $2\,H^+_{(aq)}$ + $2\,I^-_{(aq)}$ = $I_{2\,(aq)}$ + $2\,H_2O_{(l)}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| حالة الجملة | التقدم | كمية المـــادة (mol) | | | |
| الحالة الابتدائية | $0$ | $n\,(H_2O_2)$ | $n\,(H^+)$ | 0 | زيادة |
| الحالة الانتقالية | $x$ | $n\,(H_2O_2) - x$ | $n\,(H^+) - 2\,x$ | $x$ | زيادة |
| الحالة النهائية | $x_{max}$ | $n\,(H_2O_2) - x_{max}$ | $n\,(H^+) - 2\,x_{max}$ | $x_{max}$ | زيادة |

2 – من الجدول لدينا : $n(I_2) = x$ ، ومن جهة أخرى لدينا $n(I_2) = [I_2]\,V$ ، ومنه $x = 0,2\,[I_2]$

بواسطة هذه العلاقة الأخيرة نحسب قيم التقدم باستعمال التراكيز المولية لثنائي اليود المسجلة على الجدول .

| t (mn) | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 12 | 16 | 20 | 30 | 40 | 60 | 120 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| x (mmol) | 0 | 0,22 | 0,42 | 0,74 | 0,920 | 1,10 | 1,32 | 1,46 | 1,54 | 1,64 | 1,70 | 1,74 | 1,74 |

**البيان** $x = f\,(t)$ : انظر للشكل .




3 - أ) السرعة الحجمية للتفاعل هي سرعة التفاعل من أجل حجم المزيج المتفاعل .

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$$

السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$ :

نحسب ميل المماس $T_0$ ونقسم النتيجة على حجم المزيج V .

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \frac{1,6\times10^{-3}}{5} = 3,2\times10^{-4}\,mol.mn^{-1}$$

$$v_0 = \frac{1}{0,2}\times3,2\times10^{-4} = 1,6\times10^{-3}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

عند $t = 10$ mn :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{10} = \frac{0,8\times10^{-3}}{15} = 5,3\times10^{-5}\,mol.mn^{-1}$$

$$v_{10} = \frac{1}{0,2}\times5,3\times10^{-5} = 2,6\times10^{-4}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

ب) نلاحظ في الجدول أن التركيز المولي لثنائي اليود يصبح ثابتا ابتداء من $t = 60$ s ، وبالتالي $x$ كذلك .

لو رسمنا المماس للبيان $x = f(t)$ لكان أفقيا ، أي ميله معدوم ، ومنه $v_{100} = 0$ .

جـ) نلاحظ أن سرعة التفاعل تتناقص خلال الزمن ، والسبب هو تناقص تراكيز المتفاعلات .

**التمرين 14**

1 – الثنائيتان هما : $MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}{}_{(aq)}$ و $CO_{2\,(aq)} / H_2C_2O_{4\,(aq)}$

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$2 \times (\ MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}\ )$$

$$5 \times (H_2C_2O_{4\,(aq)} = 2\,CO_{2\,(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-)$$

معادلة الأكسدة – ارجــاع :

$$2\,MnO_{4\,(aq)} + 5\,H_2C_2O_{4\,(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} \rightarrow 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 10\,CO_{2\,(aq)} + 8\,H_2O_{(l)}$$

2 – كمية مادة شاردة البرمنغنات : $n\,(MnO_4^-) = C_1\,V_1 = 10^{-3} \times 0{,}05 = 5 \times 10^{-5}$ mol

كمية مادة شاردة حمض الأكساليك : $n\,(H_2C_2O_4) = C_2\,V_2 = 10^{-1} \times 0{,}05 = 5 \times 10^{-3}$ mol

3 – نحسب كمية مادة حمض الأكساليك التي تكفي لتفاعل كل كمية مادة البرمنغنات المعطاة :

| | $2\,MnO_{4\,(aq)}$ + | $5\,H_2C_2O_{4\,(aq)}$ + | $6\,H^+_{(aq)} = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 10\,CO_{2\,(aq)} + 8\,H_2O_{(l)}$ |
|---|---|---|---|
| t = 0 | $n\,(MnO_4^-)$ | $n\,(H_2C_2O_4)$ | |
| نهاية التفاعل | $n\,(MnO_4^-) - 2\,x_{max}$ | $n\,(H_2C_2O_4) - 5\,x_{max}$ | |

عند نهاية التفاعل يكون لدينا : $n\,(MnO_4^-) - 2\,x_{max} = 0$ (1)

$n\,(H_2C_2O_4) - 5\,x_{max} = 0$ (2)

باستخراج عبارة $x_{max}$ من (1) وتعويضها في (2) ، نجد :

$$n\,(H_2C_2O_4) = \frac{5}{2}\,n\,(MnO_4^-) = 2{,}5 \times 5 \times 10^{-5} = 12{,}5 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$ ،

ونحن لدينا كمية أكبر من هذه $(5 \times 10^{-3}$ mol$)$

إذن ، نعم الكمية كافية لزوال لون برمنغنات البوتاسيوم .

4 - نحسب ميل كل مماس للبيان ، والذي يمثل السرعة الحجمية لتشكل شوارد المنغنيز :

في اللحظة $t_1 = 80$ s :

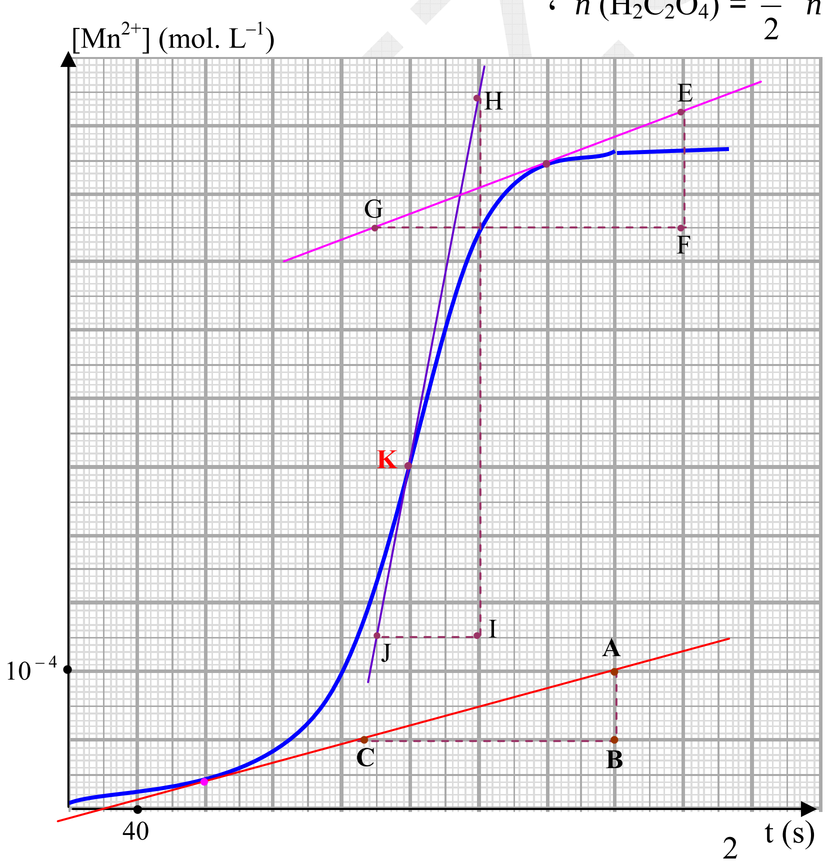
$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = \frac{AB}{CD} = \frac{0{,}5 \times 10^{-4}}{40 \times 3{,}7} = 3{,}38 \times 10^{-7}$$

$$v_1 = 3{,}38 \times 10^{-7}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$$

في اللحظة $t_2 = 200$ s :

$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = \frac{HI}{JI} = \frac{3{,}75 \times 10^{-4}}{60} = 6{,}25 \times 10^{-6}$$

$$v_2 = 6{,}25 \times 10^{-6}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$$



في اللحظة $t_3 = 280\ s$ :

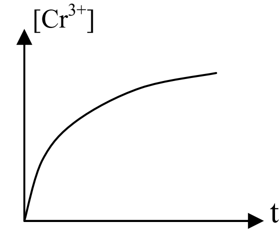
$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = \frac{EF}{GF} = \frac{0,85\times10^{-4}}{40\times4,5} = 4,72\times10^{-7}$$

$$v_3 = 4,72\times10^{-6}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$

**الاستنتاج** : نلاحظ أن سرعة تشكل شاردة المنغنيز تزداد ابتداء من اللحظة $t = 0$ ، ثم تمر بقيمة عظمى ثم تتناقص بعد ذلك .

تمر بالقيمة العظمى في نقطة انعطاف البيان (K) . ، وهذه القيمة هي $v_2$ .

**ملاحظة** : لو استعملنا بدل برمنغنات البوتاسيوم مثلا ثنائي كرومات البوتاسيوم ومثلنا البيان $[Cr^{3+}] = f(t)$ لوجدنا بيانا بالشكل التالي




**إذن ما هو السبب ؟**

لمعرفة السبب نجري التجربة التالية : نكوّن مزيجين متماثلين في التراكيز المولية وفي الحجوم من برمنغنات البوتاسيوم وحمض الأكساليك ونضيف لأحدهما فقط بعض المليمترات المكعبة من محلول كلور المنغنيز $(Mn^{2+}{}_{(aq)}, 2\ Cl^-{}_{(aq)})$ . نلاحظ أن المزيج الذي أضفنا له كلور المنغنيز يكون فيه التفاعل أسرع ، معنى هذا أن شوارد المنغنيز محقّز لهذا التفاعل .

إذن ماذا يحدث لما نمزج برمنغنات البوتاسيوم وحمض الأكساليك ؟

تسمى هذه الظاهرة **التحفيز الذاتي** ، أي أن أحد نواتج التفاعل يلعب دور المحفز كذلك ، وفي مثالنا هذا شوارد المنغنيز تلعب هذا الدور .

في بداية التفاعل يكون التركيز المولي لشوارد المنغنيز ضعيفا ، لهذا تكون سرعة تشكل المنغنيز ضعيفة (120 ثانية الأولى) .

عندما يتزايد التركيز المولي لشوارد المنغنيز في المزيج يزداد التحفيز ، وبالتالي تزداد سرعة تشكل المنغنيز وتمر بقيمة عظمى ، وذلك عند اللحظة 200 s .

بعد اللحظة 240 s تتناقص السرعة رغم إزدياد التركيز المولي لشوارد المنغنيز ، لأن التراكيز المولية للمتفاعلات أصبحت ضعيفة و هذا يؤثر على سرعة تشكل المنغنيز سلبا .

## التمرين 15

1 – معادلة تفاعل المعايرة :

الثنائيتان هما : $I_2 / I^-$ و $S_4O_6{}^{2-} / S_2O_3{}^{2-}$

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$$

$$2\,S_2O_3{}^{2-} = S_4O_6{}^{2-} + 2\,e^-$$

معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$I_2 + 2\,S_2O_3{}^{2-} = S_4O_6{}^{2-} + 2\,I^-$$

2 -

| | $I_2$ | + | $2\,S_2O_3{}^{2-}$ | → | $S_4O_6{}^{2-}$ | + | $2\,I^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $n(I_2)$ | | $n(S_2O_3{}^{2-})$ | | 0 | | 0 |
| التكافؤ | $n(I_2) - x_E$ | | $n(S_2O_3{}^{2-}) - 2\,x_E$ | | $x_E$ | | $2\,x_E$ |

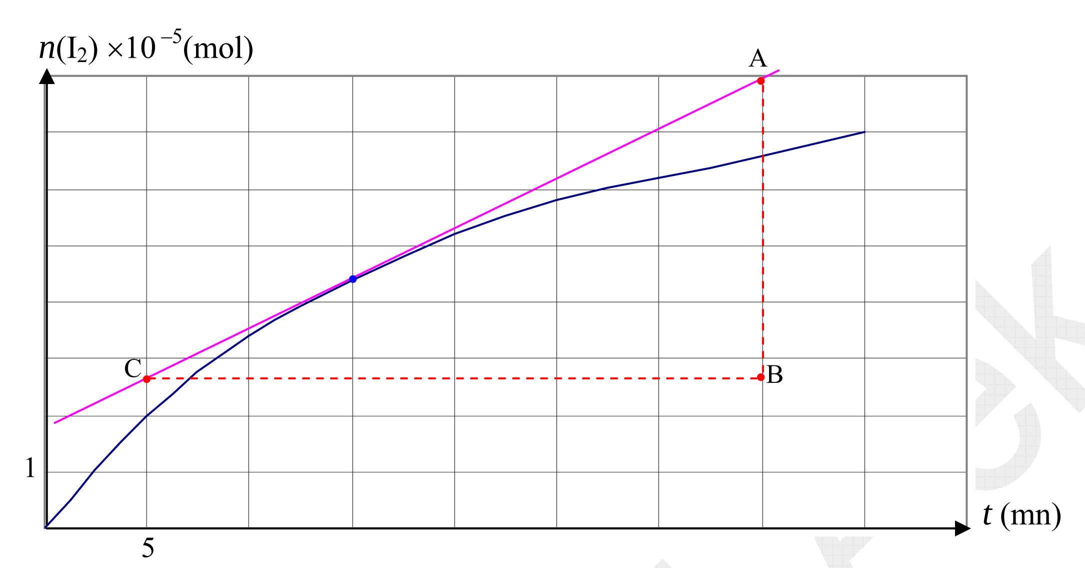
عند التكافؤ يكون لدينا :

$$n(S_2O_3{}^{2-}) - 2\,x_E = 0 \qquad (1)$$

$$n(I_2) - x_E = 0 \qquad (2)$$

بحذف $x_E$ بين العلاقتين (1) و (2) نجد : $n(I_2) = 0{,}5\, n(S_2O_3^{2-})$ ، وبالتالي : $n(I_2) = 0{,}5\, C'V'$

3 – **الرسم البيـاني** $n(I_2) = f(t)$




4 - أ) **السرعة الحجمية المتوسطة لتشكل ثنائي اليود بين** $t_1 = 10$ mn و $t_2 = 20$ mn :

في اللحظة $t_1$ تشكل $3{,}4 \times 10^{-5}$ mol من ثنائي اليود في حجم قدره 10 mL . أما في المزيج الابتدائي 100 mL تشكلت القيمة $n_1 = 3{,}4 \times 10^{-5} \times 10 = 3{,}4 \times 10^{-4}$ mol

في اللحظة $t_2$ تشكل $5{,}2 \times 10^{-5}$ mol من ثنائي اليود في حجم قدره 10 mL . أما في المزيج الابتدائي 100 mL تشكلت القيمة $n_2 = 5{,}2 \times 10^{-5} \times 10 = 5{,}2 \times 10^{-4}$ mol (لا تنس أن إضافة الماء لا يغيّر عدد المولات) – أضفنا الماء من أجل السّقي فقط .

$$v_m = \frac{1}{V}\frac{(n_2 - n_1)}{\Delta t} = \frac{1}{0{,}1}\frac{(5{,}2 - 3{,}4)\times 10^{-4}}{10} = 1{,}8 \times 10^{-4}\, mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

ب) **السرعة الحجمية اللحظية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة** $t = 15$ mn :

$$\frac{d\,n(I_2)}{dt} = \frac{AB}{CB} = \frac{5{,}3 \times 10^{-4}}{6 \times 5} = 1{,}76 \times 10^{-5}$$

$$v_{15} = \frac{1}{V}\frac{d\,n(I_2)}{dt} = \frac{1}{0{,}1} \times 1{,}76 \times 10^{-5} = 1{,}76 \times 10^{-4}\, mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

5 - أ) يحدث التفاعل بين الثنائيتين : $I_2 / I^-$ و $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

المعادلتان النصفيتــان :

$$2I^- = I_2 + 2\,e^-$$

$$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$$

معادلة الأكسدة – إرجــاع : $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

ب)

| | $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ | + $2\,I^-_{(aq)}$ | = | $I_{2(aq)}$ | + $2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| t = 0 | $n_0(S_2O_8^{2-})$ | $n_0(I^-)$ | | 0 | 0 |
| t | $n_0(S_2O_8^{2-}) - x$ | $n_0(I^-) - 2x$ | | $x$ | $2x$ |

لدينا في اللحظة $t$ كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ في المزيج هي : $n(S_2O_8^{2-}) = n_0(S_2O_8^{2-}) - x$

نشتق طرفي هذه المعادلة بالنسبة للزمن :

$\frac{dx}{dt} = \frac{d\,n_0(S_2O_8^{2-})}{dt} - \frac{d\,n(S_2O_8^{2-})}{dt}$ ، ولدينا $\frac{d\,n_0(S_2O_8^{2-})}{dt}$ عبارة عن ثابت ، إذن مشتقه بالنسبة لأي متغير معدوم .

وبالتالي : $\frac{dx}{dt} = -\frac{d\,n(S_2O_8^{2-})}{dt}$ ، ومنه سرعة اختفاء $S_2O_8^{2-}$ هي سرعة التفاعل بالقيمة المطلقة .

جـ) نلاحظ في السؤال (ب) أن $x = n(I_2)$ ، إذن البيان $n(I_2) = f(t)$ هو نفس البيان $x = f(t)$ .

سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 15\ mn$ هي ميل المماس للبيان في النقطة التي فاصلتها $15\ mn$ .

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{d\ n(I_2)}{dt} = 1,76 \times 10^{-5}\ mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

## التمرين 16

1 – الثنائيتان هما : $Zn^{2+} / Zn$ و $H^+ / H_2$

المعادلتان النصفيتان : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

$2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2\,(g)}$

معادلة الأكسدة – ارجاع : $Zn_{(s)} + 2H^+ = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2\,(g)}$

2 – جدول التقدّم :

| معادلة التفاعل | $Zn_{(s)}$ + | | $2H^+_{(q)}$ → | $Zn^{2+}_{(aq)}$ + | $H_{2\,(g)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| حالة الجملة | التقدم | كمية المـــادة $(mol)$ | | | |
| الابتدائية | $0$ | $n(Zn)$ | $n(H^+)$ | 0 | 0 |
| الانتقالية | $x$ | $n(Zn) - x$ | $n(H^+) - 2x$ | $x$ | $x$ |
| النهائية | $x_{max}$ | $n(Zn) - x_{max}$ | $n(H^+) - 2x_{max}$ | $x_{max}$ | $x_{max}$ |

**تعيين المتفاعل المحدّ :**

$$n(Zn) = \frac{m}{M} = \frac{2,3}{65,4} = 3,5 \times 10^{-2}\ mol$$

$$n(H^+) = C_A V = 0,2 \times 0,1 = 2,0 \times 10^{-2}\ mol$$

القيمة الأصغر لـ $x$ في حل المعادلتين التاليتين توافق المتفاعل المحدّ :

$$3,5 \times 10^{-2} - x = 0 \Rightarrow x = 3,5 \times 10^{-2}\ mol$$

$$2,0 \times 10^{-2} - 2x = 0 \Rightarrow x = 1,0 \times 10^{-2}\ mol$$

إذن المتفاعل المحدّ هو حمض كلور الهيدروجين (لا تنس أن $n(H^+) = n(Cl^-) = n(HCl)$ ) .

من الجدول لدينا $n(Zn^{2+}) = x$ ، وبالتالي $[Zn^{2+}]\ V = x$ ، العلاقة المطلوبة هي : $x = 0,1\ [Zn^{2+}]$

3 – زمن نصف التفاعل هو المدّة اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدّمه النهائي .

إذا كان هذا التفاعل تـامـا يكون هذا الزمن لازما لاستهلاك نصف كمية مادة المتفاعل المحدّ .

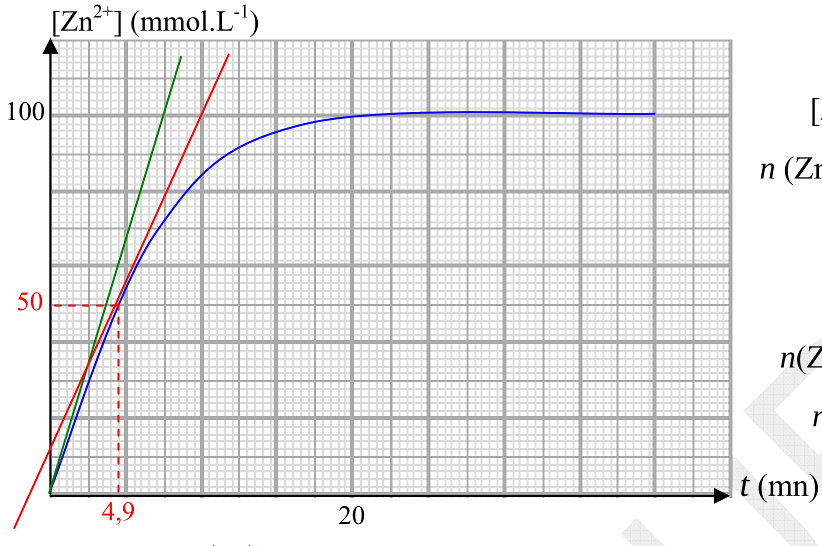
لدينا $x_{max} = 0,1\ [Zn^{2+}]_{max}$ ، ومن البيان لدينا $[Zn^{2+}]_{max} = 0,1\ mol/L$ ، ومنه $x_{max} = 1,0\times10^{-2}\ mol$ .

$\frac{x_{max}}{2} = 5,00\times10^{-3}\ mol$ . هذه القيمة توافق على البيان $\frac{0,5x_{max}}{V} = \frac{5\times10^{-3}}{0,1} = 50\times10^{-3} = 50\ mmol/L$

فاصلة هذه القيمة للتركيز المولي توافق حوالي $t = 4,9$ mn ، أي $t_{1/2} = 4,5\ mn$ (الشكل – 1)

**ملاحظة :**

كان من الممكن تقسيم التركيز المولي لـ $Zn^{2+}$ على 2 واستنتاج زمن نصف التفاعل مباشرة ، لكني فصلت ذلك لهدف منهجي .



الشكل - 1


4 – **تركيب الوسط التفاعلي عند** $t_{1/2} = 4,9\ mn$ :

لدينا عند هذه اللحظة : $[Zn^{2+}] = 50 \times 10^{-3}$ mol/ L

ومنه $n\ (Zn^{2+}) = 50 \times 10^{-3} \times 0,1 = 5,00 \times 10^{-3}$ mol

ولدينا من الجدول : $n(Zn^{2+}) = x$ ، ومنه :

وبالتالي ، $x = 5\times10^{-3}\ mol$ :

$n(Zn) = 3,5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3} = 3,00 \times 10^{-3}$ mol

$n(H^{+}) = 2 \times 10^{-2} - 10 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2}$ mol

**تركيب الوسط التفاعلي عند** $t = t_f$ :

لدينا من البيان $[Zn^{2+}] = 0,1$ mol/ L . نحسب عدد مولات هذه الشاردة في حجم المزيج 100 mL .

$n(Zn^{2+}) = [Zn^{2+}]\ V = 0,1 \times 0,1 = 10^{-2}$ mol ، ومنه $x = 10^{-2}\ mol/L$ ، إذن :

$n(Zn) = 3,5 \times 10^{-2} - 10^{-2} = 2,5 \times 10^{-2}$ mol

$n(H^{+}) = 2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2} = 0$

5 - حتى يكون الرسم واضحا فصلنا كل جزء لوحده .

**في اللحظة** $t = 0$ :

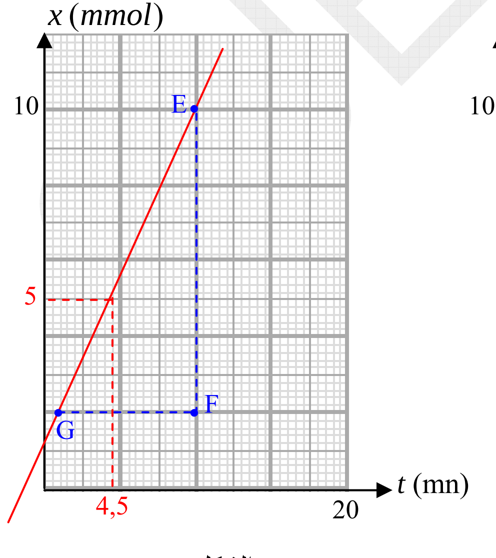
$$\frac{dx}{dt} = \frac{AB}{CB} = \frac{9\times10^{-3}}{7,5} = 1,2\times10^{-3}$$

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1,2\times10^{-3}}{0,1} = 1,2\times10^{-2}\ mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

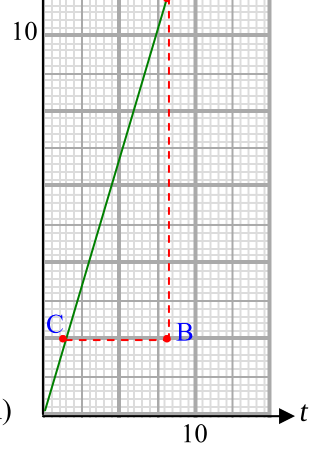
**في اللحظة** $t_{1/2}$ :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{EF}{GF} = \frac{8\times10^{-3}}{9} = 8,9\times10^{-4}$$

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{8,9\times10^{-4}}{0,1} = 8,9\times10^{-3}\ mol.L^{-1}.mn^{-1}$$



الشكل - 3



الشكل - 2